Ueber

stereoisomere Phenylglycerinsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Facultät der Universität Basel

vorgelegt von

Bertram Mayer
aus Niederhochstadt (Pfalz).

München 1898.
Druck der Akademischen Buchdruckerei von F. Straub.

Ueber

stereoisomere Phenylglycerinsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Facultät der Universität Basel

vorgelegt von

Bertram Mayer
aus Niederhochstadt (Pfalz).

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

München 1898.
Druck der Akademischen Buchdruckerei von F. Straub.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0168

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Kgl. technischen Hochschule zu München auf Anregung des Herrn Privatdozenten Dr. J. Plöchl ausgeführt, dem ich für seine wertvollen Ratschläge zu vielem Dank verpflichtet bin.

Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. W. v. Miller sage ich für das mir entgegengebrachte Wohlwollen besten Dank.

Gewidmet

meiner lieben Mutter

und

dem Andenken meines seligen Vaters.

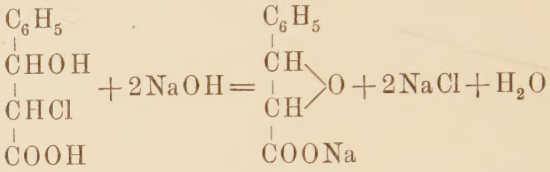
Einleitung.

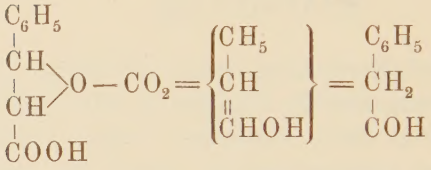
Ueber Phenylglycerinsäure finden sich einige bestimmte, wenn auch widersprechende Angaben in der Literatur; die ersten, welche diese Säure herstellten, waren Anschütz und Kinnicutt.[1]) Als Ausgangsmaterial diente die gewöhnliche Zimmtsäure, welche zunächst esterificiert und dann bromiert wurde. Den erhaltenen Dibromzimmtsäureester führten die beiden Forscher durch Einwirkung von benzoësaurem Silber in den Dibenzoylphenylglycerinsäureester über.

Der Dibenzoylester ist eine leicht zu reinigende wohlkrystallisierte Verbindung vom Schmelzpunkte 109°, welche aus Alkohol in schönen monosymmetrischen Krystallen erhalten werden kann. Durch Verseifung dieses Esters mit alkoholischem Kali entsteht die Phenylglycerinsäure. Anschütz und Kinnicutt beschreiben sie als eine faserig krystallinische, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer lösliche, in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol fast unlösliche Masse, die ungefähr bei 117° schmilzt und bei 100° schon Zersetzung erleidet. Später erhielt A. Lipp[2]) Phenylglycerinsäure neben Phenylacetaldehyd beim Zersetzen der Phenyl-α-chlormilchsäure mit Natronlauge und nachherigem Erhitzen der mit Schwefelsäure angesäuerten Flüssigkeit. Es wird dabei zunächst phenoxacrylsaures Natrium gebildet, das beim darauffolgenden Behandeln mit Schwefelsäure einerseits unter

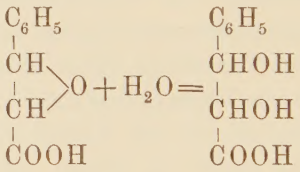
[1]) Ber. 12, 537.
[2]) Ber. 16, 1286.

Kohlensäureabspaltung in Phenylacetaldehyd übergeführt wird, andrerseits durch Aufnahme der Bestandteile des Wassers in Phenylglycerinsäure übergeht.





Man kann annehmen, dass als Zwischenprodukt Phenylvinylalkohol entsteht, der aber nach der Erlenmeyerschen Regel, dass an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom kein Hydroxyl möglich ist, in den Phenylacetaldehyd sich umwandelt, ähnlich wie Vinylalkohol in Acetaldehyd.



Wird nach dem Abtreiben des Phenylacetaldehydes der Retorteninhalt auf dem Wasserbade möglichst weit eingeengt, so erhält man daraus durch Ausziehen mit Aether und Abdestillieren desselben einen stark sauren, etwas bräunlich gefärbten Syrup, der sich in Wasser grösstenteils unter Zurücklassung eines braunen Oeles[1]) auflöst. Wird diese

[1]) Ueber die Untersuchung dieses Oeles finden sich bei Lipp keine weiteren Angaben vor. Ich habe dasselbe etwas genauer untersucht und kann darüber folgendes anführen: In Alkohol gelöst gibt es mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung, was auf Vorhanden-

fast farblose Lösung bis zur Syrupkonsistenz auf dem Wasserbade eingeengt, so erstarrt sie nach längerem Stehen über Schwefelsäure vollständig zu einer krystallinischen Masse von unreiner Phenylglycerinsäure. Zur weiteren Reinigung wird diese Masse mit Wasser und alkoholfreiem Aether behandelt, der zunächst alle Verunreinigungen auflöst und die Phenylglycerinsäure, welche ziemlich schwer in absolutem Aether löslich ist, als weisses Pulver zurücklässt. Durch Umkrystallisieren aus warmem Aether wird sie dann in durchsichtigen glänzenden Blättchen erhalten[1]), die dem monoklinen System angehören. Lipp beschreibt nun seine Säure wie folgt: Sie löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in absolutem Aether. In Benzol und Chloroform ist sie in der Kälte fast unlöslich. Am besten krystallisiert sie aus der ätherischen Lösung. Sie schmilzt bei 143—144°, wobei schwache Zersetzung stattfindet. Durch wiederholtes Umkrystallisieren wird dieser Schmelzpunkt nicht verändert.

---

sein von Phenylbrenztraubensäure schliessen lässt, welche diese Reaktion in ausgezeichneter Weise zeigt. Zur weiteren Identificierung wurde die Darstellung des Phenylhydrazons der Phenylbrenztraubensäure versucht. Die alkoholische Lösung des Oeles wurde mit essigsaurem Phenylhydrazin versetzt. Nach einiger Zeit schied sich ein Körper in sternförmig gruppierten Nadeln aus, die ganz das Aussehen der beschriebenen Verbindung besassen. Nach diesen Beobachtungen scheint es unzweifelhaft, dass in diesem Oele Phenylbrenztraubensäure enthalten ist, deren Entstehungsweise darauf zurückzuführen ist, dass bei der Anlagerung von unterchloriger Säure an Zimmtsäure nicht blos Phenyl-α-Chlormilchsäure sondern auch Phenyl β-Chlormilchsäure sich bildet, welche bei der Behandlung mit Natronlauge teilweise wenigstens Phenylbenztraubensäure liefert. (Siehe Leschhorn, Inauguraldissertation Würzburg 1884.)

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CHCl \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{array} + 2\,NaOH = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CH \\ \| \\ COH \\ | \\ COONa \end{array} + NaCl + 2\,H_2O = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C{=}O \\ | \\ COONa \end{array} + NaCl + 2\,H_2O$$

[1]) Groth, Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie 8, 839.

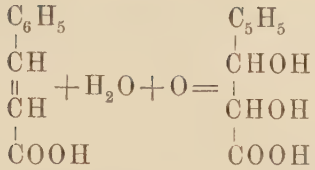
Wird sie höher erhitzt, so tritt bei ungefähr 160° eine ziemlich glatte Zersetzung in Phenylaethylaldehyd Kohlensäure und Wasser ein.

Diese grosse Differenz im Schmelzpunkt seiner Säure im Vergleich zur Anschützschen veranlasste Lipp, um die Identität der beiden Säuren festzustellen, den Dibenzoylester herzustellen. Er erhitzte den Ester seiner Phenylglycerinsäure mit Benzoylchlorid auf 150° und isolierte aus dem Reaktionsprodukte in der That den Anschütz- und Kinnicutt-schen Ester mit allen seinen Eigenschaften. Lipp glaubte hiedurch bewiesen zu haben, dass beide Säuren identisch seien. Die Differenz im Schmelzpunkt, meint Lipp, rühre wahrscheinlich von einer kleinen Verunreinigung her, denn es sei ziemlich schwer, die Phenylglycerinsäure in ganz reinem Zustande herzustellen, wenn man nicht mit grossen Mengen arbeitet.

Eine dritte Angabe endlich rührt von Fittig[1]) her. Tanatar[2]) unterwarf die Fumarsäure und Maleïnsäure der Oxydation mit Kaliumpermanganat und gibt an, Dioxyfumarsäure beziehungsweise Trioxymaleïnsäure erhalten zu haben. Kékulé und Anschütz[3]) fanden indes, dass die von Tanatar für Dioxyfumarsäure gehaltene Säure nichts anderes sei als Traubensäure, und die angebliche Trioxymaleïnsäure Mesoweinsäure, dass also hier durch Oxydation von ungesättigten Säuren keine Sprengung eintritt, sondern Anlagerung von Hydroxyl an die doppelte Bindung. Fittig dehnte nun diesen Versuch auf andere ungesättigte Säuren aus und wurde zunächst von Ruer[4]), einem Schüler Fittigs, die Zimmtsäure nach dieser Richtung untersucht. Dabei erhielt Ruer neben anderen Oxydationsprodukten wie Benzoësäure, Benzaldehyd, Oxalsäure auch die erwartete Phenylglycerinsäure.

---

[1]) Ber. 21, 919.
[2]) Ber. 12, 2293 und 13, 1383.
[3]) Ber. 13, 2150 und 14, 713.
[4]) Ruer, Dissertation, Strassburg 1889.



Ruer beschreibt nun seine Säure folgendermassen: In Wasser ist sie sehr leicht löslich und krystallisiert daraus in prächtigen, tafelartigen Krystallen vom Schmelzpunkt 141—142°. In heissem Benzol ist sie schwer, in kaltem fast unlöslich, in kaltem Aether ziemlich schwer, in warmem leicht löslich und krystallisiert aus einer solchen heiss gesättigten Lösung in kleinen flachen Nädelchen.

Ruer vergleicht nun seine Säure mit der von Anschütz und Kinnicutt einerseits und der von Lipp andrerseits und behauptet zunächst, dass die beiden ersten Forscher die Phenylglycerinsäure nicht in reinem Zustande unter Händen gehabt hätten. Er bespricht nun die Lippsche Säure und sagt:

„Lipp wies die Identität seiner Säure mit der von Anschütz und Kinnicutt erhaltenen dadurch scharf nach, dass er durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf den Aethylester seiner Säure den Dibenzoylphenylglycerinsäureaethylester erhielt, der in allen seinen Eigenschaften mit dem von Anschütz und Kinnicutt als Ausgangsmaterial benutzten Ester übereinstimmt. Vergleicht man nun die Eigenschaften der von Lipp erhaltenen Säure mit der meinigen, so findet man, dass in allen Punkten völlige Uebereinstimmung herrscht. Es ist daher die Identität der Säure mit der Lippschen und daher auch mit der Anschützschen nicht zweifelhaft.“

Noch will ich erwähnen, dass Leschhorn[1]) nach Lipp hergestellte Phenylglycerinsäure einer näheren Untersuchung unterzog, indem er davon Salze herstellte, ferner Chlor- Brom- und Jodwasserstoffsäure darauf einwirken liess. Leschhorn[2]) gibt an, dass er, als er seine Säure aus absolutem

[1]) Dissertation, Würzburg 1884.

[2]) Ebenda, S. 12.

Aether umkrystallisierte, klinorhombische glänzende Blättchen vom Schmelzpunkte 143° oder seidenglänzende Nadeln erhielt, die bei 117—118,5° schmolzen.[1]) Er sagt: Es scheint, dass die Stycerinsäure[2]) in gewissen Fällen ganz geringe Mengen einer anderen Substanz zurückhält, welche ihr durch Umkrystallisieren nicht entzogen werden kann, welche zwar auf die Analyse keinen Einfluss hat, dagegen den Schmelzpunkt und die Krystallform alteriert.

Fasst man nun sämtliche Angaben über die Darstellung und Eigenschaften der Phenylglycerinsäure zusammen, so ergibt sich kurz folgendes:

1. Nach Anschütz und Kinnicutt:

Zimmtsäure	Dibromhydro-Zimmtsäureester	Dibenzoylphenylglycerinsäure-aethylester	Phenylglycerinsäure	
C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	Schmelzpunkt 117°
CH	CHBr	$CHOOC.C_6H_5$	CHOH	
CH	CHBr	$CHOOC.C_6H_5$	CHOH	
COOH	$COOC_2H_5$	$COOC_2H_5$	COOH	

2. Nach Lipp beziehungsweise Leschhorn:

Zimmtsäure	Phenyl-α-chlormilchsäure	Phenoxacrylsaures Na	Phenylglycerinsäure	
C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	Schmelzpunkt: 143° und 117°
CH	CHOH	CH	CHOH	
CH	CHCl	CH	CHOH	
COOH	COONa	COONa	COOH	

[1]) Vergl. Schlussbemerkungen dieser Abhandlung.

[2]) Anschütz und Kinnicutt nennen ihre Phenylglycerinsäure auch Stycerinsäure, da sie sich zum Phenylglycerin oder Stycerin genau so verhält wie die Glycerinsäure zum Glycerin. (Ber 12, 541).

3. Nach Fittig und Ruer:

Zimmtsäure		Phenylglycerinsäure	
C_6H_5		C_6H_5	} Schmelzpunkt: 143°.
CH |	OH	CHOH	
||		|	
CH |	OH	CHOH	
|		|	
COOH		COOH	

Man sieht hieraus, dass man auf drei ganz verschiedenen Wegen von der Zimmtsäure ausgehend zur Phenylglycerinsäure gelangen kann. Aber es fragt sich nun, sind diese nach verschiedenen Darstellungsweisen erhaltenen Phenylglycerinsäuren identisch oder verschieden? Bei der so grossen Differenz im Schmelzpunkte und auch in den Eigenschaften der Anschützschen und Lippschen Säure musste die Vermutung aufkommen, dass hier wohl zwei verschiedene Säuren vorliegen könnten und nicht etwa wie Lipp, dann Ruer meinten, die Anschütz-Kinnicuttsche Säure durch Dibenzoylphenylglycerinsäureaethylester oder Benzoësäure verunreinigt sei. Diese Vermutung ist um so berechtigter, als auch aus theoretischen Gründen isomere Phenylglycerinsäuren angenommen werden können. Betrachtet man nämlich die beiden Verbindungen Weinsäure und Hydrobenzoïn, bei denen man ja bekanntlich isomere Verbindungen kennt und zwischen denen die Phenylglycerinsäure gewissermassen in der Mitte steht, so liegt der Gedanke nahe, dass auch die Phenylglycerinsäure in isomeren Formen existieren müsse, dass daher die von Anschütz und Kinnicutt hergestellte und beschriebene Säure und die von Lipp, sowie von Fittig und Ruer andrerseits vielleicht in demselben Verhältnis zu einander stehen wie Mesoweinsäure und Traubensäure oder Hydrobenzoïn und Isohydrobenzoïn.

Ich unternahm es daher nochmals, nach den mühevollen Methoden von Anschütz-Kinnicutt und Fittig-Ruer Phenylglycerinsäure in grösserem Massstabe herzustellen und jede der beiden einer ausführlichen Untersuchung zu unterziehen.

Nachfolgende Arbeit umfasst dementsprechend folgende Abschnitte.

I.

Phenylglycerinsäure nach Auschütz-Kinnicutt.

A. Einwirkung von Phenylhydrazin.
B. „ „ rauchender Bromwasserstoffsäure.
C. „ „ Acetanhydrid.
D. Umlagerungsversuche.
E. Verhalten gegen verdünnte Salzsäure.
F. Versuche, die Säure in optisch-aktive Komponenten zu zerlegen.
G. Herstellung von Salzen.

II.

Phenylglycerinsäure nach Fittig-Ruer.

A. Einwirkung von Phenylhydrazin.
B. „ „ rauchender Bromwasserstoffsäure.
C. „ „ Acetanhydrid.
D. Umlagerungsversuche.
E. Verhalten gegen verdünnte Salzsäure.
F. Versuche, die Säure in optisch-aktive Komponenten zu zerlegen.
G. Benzoylierung bei 0° nach Schotten-Baumann.
H. Herstellung von Salzen.

Experimenteller Teil.

I.

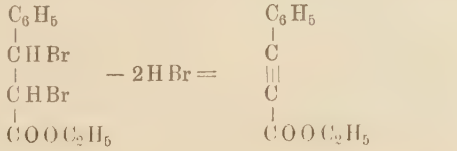
Phenylglycerinsäure nach Anschütz-Kinnicutt.

Darstellung.

Technische Zimmtsäure wurde durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in die alkoholische Lösung derselben esterificiert und durch Anlagerung von Brom in Bibromphenylpropionsäureaethylester verwandelt. Letzterer wurde mit der berechneten Menge benzoësaurem Silber innig vermischt, die Mischung mit Toluol angerührt und im Autoklaven portionenweise auf ca. 120° erhitzt.[1]) Nach etwa 2 Stunden ist die Umsetzung vollständig und der Benzoylester ist nun in Toluol gelöst. Es wird von Bromsilber abfiltriert und aus der Lösung durch Auskrystallisierenlassen

---

[1]) Dabei bildet sich auch etwas Phenylpropriolsäure, welche ich sowohl durch ihren Schmelzpunkt und ihre Wasserlöslichkeit, als auch durch eine Elementaranalyse identificierte. Es erklärt sich die Bildung dieser Säure leicht dadurch, dass durch den Einfluss von benzoësaurem Silber auf den Dibromester neben der Hauptreaktion 2 Moleküle Bromwasserstoff abgespalten werden.



der Ester gewonnen, der alle Eigenschaften besitzt, wie sie Anschütz und Kinnicutt angeben. Zu dem Ester wird nun die berechnete Menge alkoholisches Kali zugegeben und durch Erhitzen auf dem Wasserbade die Verseifung beendigt. Das Ganze wurde nun, um den Alkohol zu beseitigen, zur Trockene verdampft und der Rückstand in Wasser gelöst.

Die wässerige Lösung von benzoësaurem und phenylglycerinsaurem Kali wurde nun mit Salzsäure angesäuert, die gefällte Benzoësäure abfiltriert und das Filtrat noch etwas abgedampft[1]), überschüssige Salzsäure zugesetzt (damit ja alle Phenylglycerinsäure, die eine verhältnismässig starke Säure ist, frei wird) und so oft mit alkoholfreiem Aether ausgeschüttelt, bis keine Phenylglycerinsäure mehr in den Aether geht, was sehr oft wiederholt werden musste, da bei einer Ausschüttlung immer nur ein kleiner Bruchteil der gesamten Säure der wässerigen Lösung entzogen wird. Die vereinigten Ausschüttlungen stellen indes noch keine reine Phenylglycerinsäure dar, sondern enthalten noch Benzoësäure und harzige Produkte.

Um sie nun hievon zu befreien, wurde die Masse, nachdem sie im Exsiccator getrocknet war, wiederholt mit Chloroform und Benzol behandelt. Es hinterblieb eine Säure, die den Schmelzpunkt 117° zeigte. In warmem absolutem Aether gelöst krystallisierte sie in seidenglänzenden, zu Krusten vereinigten Nadeln, die dem monoklinen System angehören und den Schmelzpunkt 120° zeigen, der nicht mehr höher gebracht werden kann. Im Uebrigen zeigt die Säure alle von Anschütz und Kinnicutt angegebenen Eigenschaften. 1 Teil der Säure löst sich in ca. 15 Teilen absoluten Aethers von 20° C.

---

[1]) Dabei bildete sich ein Oel, das immer mehr wurde. Dasselbe wurde durch fraktionierte Lösung in Soda in 2 Körper zerlegt, von denen sich der eine als Benzoësäure, der andere als Phenylbenztraubensäure erwies.

Diese Bildung von Phenylbenztraubensäure wurde durch einen später zu erwähnenden Versuch eigens nachgewiesen.

Analyse:

0,2254 gr Substanz gaben 0,4890 gr CO_2 und 0,113 gr Wasser

Berechnet für $C_9H_{10}O_4$	Gefunden
C = 59,34%	59,14%
H = 5,49%	5,60%

A. Einwirkung von Phenylhydrazin.

Ich verfuhr nach der Vorschrift von Bülow, Hydrazide von Oxysäuren herzustellen.[1]) 4 gr Säure wurden mit 4 gr Phenylhydrazin etwa $^1/_2$ Stunde im Oelbade auf 115° erhitzt, so dass das Ganze zusammenschmolz. Die Schmelze wurde mit verdünnter Essigsäure und hierauf mit kohlensaurem Ammonium behandelt. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte der erhaltene Körper einen Schmelzpunkt von 120 bis 125° unter Zersetzung und löste sich sehr leicht in Alkohol, Wasser und Essigsäure. Die ausgeführten Analysen zeigten, dass nicht das erwartete Hydrazid der Säure vorlag, sondern dass vielmehr eine Vereinigung von 1 Molekül Säure mit 1 Molekül Phenylhydrazin eingetreten war. In der That reagierte auch der Körper sauer und färbte sich auf Zusatz von Kalilauge gelbrot von ausgeschiedenem Phenylhydrazin, was sich auch am Geruch zu erkennen gab.

Analysen:

I. 0,1734 gr Substanz gaben bei 21° und 731 mm 16,10 ccm N.
II. 0,2084 gr Substanz gaben bei 20° und 718 mm 19,9 ccm N.
III. 0,4432 gr Substanz gaben 0,4467 gr CO_2 und 0,1151 gr H_2O.
IV. 0,1530 gr Substanz gaben 0,3480 gr CO_2 und 0,0900 gr H_2O.

Berechnet für das Hydrazid $C_{15}H_{16}N_2O_3$	Berechnet für die Verbindung $C_{15}H_{18}N_2O_4$
C = 66,17%	62,07%
H = 5,88%	6,21%
N = 10,29%	9,65%

[1]) Ann. 236, 194.

	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
C =	—	—	61,83%	62,02%
H =	—	—	6,49%	6,53%
N =	10,22%	10,35%	—	—

Bei der Wiederholung des Versuches wurde auf 125° erhitzt, wobei die ganze Masse sich in flüssigem Zustande befand, und etwa $^1/_4$ Stunde auf dieser Temperatur erhalten. Es trat plötzlich eine lebhafte Reaktion unter Entwicklung eines brennbaren Gases ein, weshalb die Reaktion unterbrochen wurde. Beim Erkalten erstarrte das Ganze zu einer glasigen Masse. Dieselbe wurde wiederholt mit Benzol behandelt, wobei das überschüssige Phenylhydrazin und Schmiere in Lösung gingen und ein flockiger Körper sich ausschied, der abgesaugt und aus heissem Alkohol umkrystallisiert wurde. Die schwach gelblich gefärbten, tafelförmigen Krystalle schmelzen bei 177°. Beim Anrühren mit Wasser reagiert der Körper neutral und gibt die allgemeine Reaktion der Hydrazide, nämlich mit konzentrierter Schwefelsäure und Eisenchlorid eine rotviolette Färbung.

Analysen:

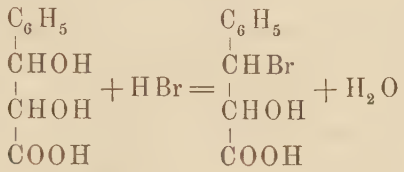
I. 0,2666 gr Substanz gaben bei 26° und 726 mm 25,20 ccm N.
II. 0,2078 gr Substanz gaben 0,5047 gr CO_2 und 0,1198 gr H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2O_3$	Gefunden	
	I.	II.
C = 66,17%	—	66,21%
H = 5,88%	—	6,40%
N = 10,29%	10,25%	—

In Aether und Petrolaether ist das Hydrazid unlöslich, schwer löslich in Benzol, ziemlich leicht in Chloroform, in heissem Wasser und Alkohol.

B. Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure.

Lipp[1]) erhielt aus seiner Phenylglycerinsäure durch Behandeln mit rauchender Bromwasserstoffsäure als erster die Phenyl-β-Brommilchsäure, die von



Leschhorn[2]) genauer beschrieben wurde, der sie auch näher untersuchte und zu Phenyl-α-Milchsäure reduzierte.[3])

Es wurden 5 gr Säure in etwa 30 gr rauchender Bromwasserstoffsäure in der Kälte allmählich eingetragen und so eine gelblich gefärbte Lösung erhalten. Nach dreitägigem Stehen in der Kälte fand eine reichliche Ausscheidung der gebromten Säure statt. Es wurde mittels eines Platinconus abgesaugt, auf dem Thonteller getrocknet und aus heissem Chloroform umkrystallisiert. Die Säure schmilzt bei 156 bis 157° unter Zersetzung. Nach dem Absaugen konnte aus der Mutterlauge durch Zusatz von Wasser noch eine zweite Krystallisation erhalten werden. Die Gesamtausbeute ist fast die theoretische.

Analysen:

I. 0,2611 gr Substanz lieferten 0,4216 gr CO_2 und 0,1101 gr Wasser.

II. 0,4683 gr Substanz lieferten 0,3610 gr AgBr.

---

[1]) Ber. 16, 1290.

[2]) loc. cit. S. 31. Siehe auch Schlussbemerkungen dieser Abhandlung.

[3]) Die Phenyl-α-Brommilchsäure ist schon länger bekannt. Sie entsteht durch Kochen von Phenyldibrompropionsäure mit Wasser (Glaser, Ann. 147 84 und Erlenmeyer, Zeitschrift für Chemie 1864, S. 545), durch Reduktion entsteht daraus eine Phenyl-β-Milchsäure.

Berechnet für $C_9H_9O_3Br$	Gefunden I.	II.
C = 44,08%	44,04%	—
H = 3,67%	4,28%	—
Br = 32,65%	—	32,79

In Alkohol und Aether ist die Säure sehr leicht löslich, in Chloroform beim Erwärmen ziemlich leicht, in Benzol schwer. Ferner ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. Beim Erwärmen löst sie sich darin unter Kohlensäureentwicklung und nach wenigen Sekunden tritt eine Trübung ein von Phenylaethylaldehyd. Noch rascher geht diese Zersetzung vor sich beim Uebergiessen mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien.

C. Einwirkung von Acetanhydrid.

5 gr Säure wurden in einem Kölbchen mit 20 gr Acetanhydrid zusammengebracht und unter öfterem Schütteln bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach 3 Tagen war der grösste Teil gelöst. Es wurde dann in einen Raum von etwa 40° gebracht, wo nach 24 Stunden die letzten Reste noch in Lösung gingen. Der ganze Inhalt wurde in eine flache Schale gegossen, um das Essigsäureanhydrid möglichst zu entfernen, und sodann ins Vacuum über Kalk und Schwefelsäure gestellt. Nach 6 Wochen war eine gummiartige Masse zurückgeblieben, die mit Wasser versetzt und fleissig umgerührt wurde. Nach 8 Tagen begann die acetylierte Säure zu krystallisieren und zwar in kurzen Säulchen. Es wurde abgesaugt, getrocknet und aus Wasser umkrystallisiert, worauf die Acetylsäure einen konstanten Schmelzpunkt von 158° zeigte. Es wäre nun auch denkbar, dass eine Anhydrificierung zwischen einem Molekül der acetylierten Säure und einem Molekül Essigsäure vor sich gegangen wäre, d. h. ein gemischtes Anhydrid sich gebildet hätte. Dass dies aber nicht eingetreten ist, davon überzeugte ich mich, indem ich von der gummiartigen Masse im Reagiercylinder mit Sodalösung versetzte, wobei es sofort aufbraust, was nicht sein

dürfte, wenn ein Anhydrid vorliegen würde; denn dann könnte die Kohlensäureentwicklung erst nach einiger Zeit eintreten, nachdem das Anhydrid zersetzt ist. Ob nun eine oder zwei Acetylgruppen aufgetreten sind, kann man durch eine Verbrennung nicht entscheiden, da der Unterschied für C nur 0,28% und für H gar nur 0,09% beträgt (zumal die Substanz wie überhaupt alle Derivaten der Phenylglycerinsäure äusserst schwierig verbrennt. Man kann nur bei innigem Vermengen des fein gepulverten Körpers mit gepulvertem Kupferoxyd und vorsichtigem Verbrennen brauchbare Analysenresultate erzielen.

Analyse:

0,1706 gr Substanz lieferten 0,3663 gr CO_2 und 0,0845 gr H_2O.

	Berechnet für		Gefunden
	$C_{11}H_{12}O_5$ (1. Acetylgr.)	$C_{13}H_{14}O_6$ (2. Acetylgr.)	
C =	58,93%	58,64%	58,55%
H =	5,36%	5,27%	5,51%

Um die eingetretenen Acetylgruppen zu bestimmen, wurde eine abgewogene Menge Acetylsäure mit einer genau bestimmten Menge überschüssigen Kalis verseift und der Ueberschuss an Kali zurücktitriert. Ist nämlich 1 Acetylgruppe vorhanden, so sind 2 Moleküle KOH erforderlich, und sind deren 2 vorhanden, so sind 3 Moleküle Alkali nötig.

0,4381 gr Säure wurden mit 5 ccm einer 7,80%igen NaOH-Lösung versetzt, 2 Stunden auf dem Wasserbade gekocht und das überschüssige Alkali zurücktitriert.

Verbraucht wurden 0,166 gr NaOH.

Die Monoacetylsäure erfordert für Verseifung 0,1542 gr NaOH.

Die Diacetylsäure erfordert zur Verseifung 0,2313 gr NaOH.

Differenz für Monoacetylsäure = + 0,0118 gr (7,6%).

Differenz für Diacetylsäure = — 0,0653 gr (28,2%).

Man kann also mit ziemlicher Sicherheit annehmen, dass eine Monoacetylsäure vorliegt.

Ob es sich nun um eine α- oder β-substituierte Säure handelt, bleibt vorerst unentschieden.

Die Säure ist sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Wasser, in Petrolaether ist sie unlöslich.

D. Umlagerungsversuche.

Nachfolgende Versuche bezweckten, die Anschütz'sche Phenylglycerinsäure in die Fittig'sche umzulagern.

1. 2 gr der Säure wurden in Aether gelöst und unter Zusatz von etwas Jod 3 Tage am Rückflusskühler erwärmt. Nach dem Verdunsten des Aethers war der Rückstand noch gelb gefärbt, wurde daher wieder mit Aether aufgenommen und mit Quecksilber geschüttelt, bis die Lösung farblos war, abfiltriert und verdunsten lassen. Es blieb die unveränderte Säure zurück.

2. Die Säure wurde in Wasser gelöst und im Druckrohr etwa 4 Stunden lang auf 105° erhitzt. Es zeigte sich kein merklicher Druck im Rohr und nur schwach der Geruch nach Phenylaethylaldehyd. Bei Verdunsten krystallisierte die unveränderte Säure heraus.

3. 3 gr der Säure wurden im Oelbade auf ihren Schmelzpunkt erhitzt und 3 Stunden auf dieser Temperatur erhalten. Beim Erkalten erstarrte die Schmelze zu einer glasigen Masse und roch schwach nach Phenylaethylaldehyd. In absolutem Aether gelöst, krystallisierte die unveränderte Säure heraus.

Es gelang also nicht, die Säure vom Schmelzpunkt 120° in die höher schmelzende überzuführen. (Siehe indes Schlussbemerkungen dieser Abhandlung.)

E. Verhalten gegen verdünnte Salzsäure.

2 gr der Säure wurden in Wasser gelöst und mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt und kurze Zeit am Rückflusskühler im Wasserbade gekocht. Die Lösung trübte sich bald und es schieden sich Oeltropfen von Phenylaethylaldehyd ab. Zur Trockne abgedampft gab der Rück-

stand in Alkohol gelöst mit Eisenchlorid die charakteristische Grünfärbung der Phenylbrenztraubensäure. Es wird also hier offenbar ein Teil der Säure durch die wasserentziehende Wirkung der Salzsäure in Phenylbrenztraubensäure verwandelt.

Dass die Phenylglycerinsäure von Fittig zur Lactonbildung nicht befähigt ist, hat Ruer[1]) bereits nachgewiesen, indem er 0,5 gr Säure in wenig Wasser löste, mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure versetzte und einige Minuten kochte. Nach dem Erkalten neutralisierte er die Lösung mit kohlensaurem Natrium und schüttelte wiederholt mit Aether aus, doch hinterliess der Aether beim Verdunsten keinen Rückstand. Darauf säuerte er wieder mit Salzsäure an und extrahierte wieder mit Aether, wobei er fast die ganze Menge der Säure in unverändertem Zustande wiedergewann.

Ich behandelte nun die Anschütz'sche Säure auf dieselbe Art und es zeigte sich, dass auch sie zur Lactonbildung nicht befähigt ist.

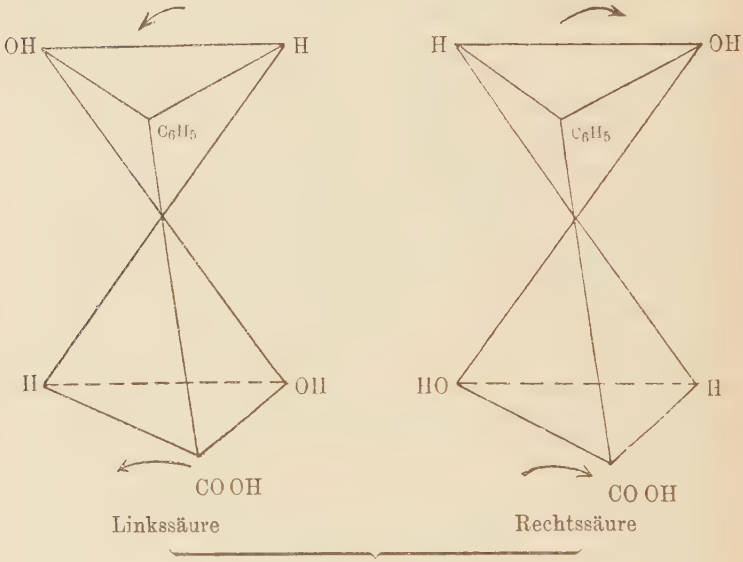
F. Spaltung der Anschütz'schen Phenylglycerinsäure in optisch aktive Komponenten.

Die synthetisch erhaltenen Phenylglycerinsäuren enthalten 2 asymmetrische Kohlenstoffatome, welche jedoch im Gegensatz zu den Weinsäuren und den Hydrobenzoïnen ungleichwertig sind. Während bei den beiden letzteren Verbindungen nach den heutigen Anschauungen nur zwei optisch aktive Säuren, eine racemische und eine inaktive Verbindung existieren können, sind bei den Phenylglycerinsäuren 2 racemische Verbindungen und 4 optisch aktive möglich. Sind nämlich die an die 2 asymmetrischen Kohlenstoffatome gebundenen Elemente und Atomgruppen so gelagert, dass die beiden Hälften des Moleküls im gleichen Sinne drehen, sodass sich also ihre Wirkungen verstärken, so erhalten wir bei

---

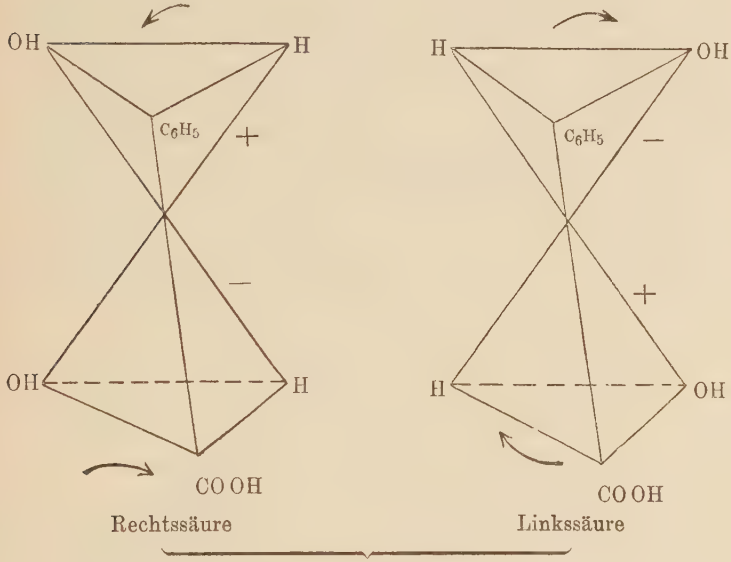
[1]) Ruer, loc. cit. S. 19.

der Weinsäure und dem Hydrobenzoïn sowohl, als auch bei der Phenylglycerinsäure 2 Säuren, eine Rechts- und eine Linkssäure, die vereinigt die racemische Verbindung geben.



Anders liegt jedoch der Fall, wenn die beiden im Mittelpunkte der Tetraëder gedachten asymmetrischen Kohlenstoffatome im entgegengesetzten Sinne drehen. Während nämlich bei der Weinsäure und dem Hydrobenzoïn die beiden Drehungen als von 2 ganz gleichwertigen asymmetrischen Kohlenstoffatomen herrührend, notwendig gleich sein und sich daher aufheben müssen, wird dies bei der entsprechenden Phenylglycerinsäure nicht der Fall sein. Die beiden Drehungen, da ja von ungleichwertigen Kohlenstoffatomen herrührend, werden nicht genau einander gleich sein; es wird also immerhin noch eine Aktivität, wenn auch jedenfalls eine weit schwächere, bestehen bleiben. Während also in diesem Falle nur eine Weinsäure und ein Hydrobenzoïn

denkbar ist (Mesoweinsäure, Hydrobenzoïn), sind bei der Phenylglycerinsäure abermals 2 optisch aktive Säuren möglich, die vereinigt eine zweite racemische Verbindung darstellen. Würde z. B. das mit dem Phenyl verbundene Kohlenstoffatom stärker drehen, als das mit dem Carboxyl verbundene, so hätten wir folgenden Fall:



racemische Säure.

Eine oft angewandte Methode Säuren zu spalten beruht bekanntlich darauf, dass gewisse Salze der beiden Komponenten verschiedene Löslichkeit besitzen, so besonders die Natrium-Ammonium-Doppelsalze wie bei der Traubensäure, ferner namentlich die Salze mit optisch aktiven organischen Basen wie Cinchonin, Strychnin, Brucin etc. Auch kann eine Spaltung bewirkt werden durch Aussaat gewisser Pilze, zumal von Penicillium glaucum und von Schizomyceten, indem dieselben die eine aktive Modifikation rascher assimilieren wie die andere.

Ich benutzte einerseits Strychnin, andrerseits Penicillium glaucum.

30 gr der Anschütz'schen Säure wurden in überschüssigem absoluten Alkohol gelöst und zu der heissen Lösung die berechnete Menge reines krystallisiertes Strychnin (55 gr = 1 Molekül) gesetzt, das leicht in Lösung ging. Nach einigem Stehen schied sich das Strychninsalz schön krystallisiert aus. Es wurde abgesaugt, mit absolutem Aether nachgewaschen und auf dem Thonteller getrocknet, worauf es einen Schmelzpunkt von 137° zeigte. In Wasser ist es beim Erwärmen ziemlich leicht löslich und krystallisiert daraus in schönen Prismen von dem Schmelzpunkte 144°. Aus der Mutterlauge wurden durch mehrmaliges Abdampfen von Lösungsmittel noch einige Krystallisationen erhalten, die den gleichen Schmelzpunkt zeigten. Es wurden so im Ganzen 41$^1/_2$ gr Strychninsalz gewonnen, während 84 gr der angewandten Säuremenge entsprechen, also nahezu die Hälfte.

Die Mutterlauge, worin sich das übrige Salz befinden muss, wurde auf dem Wasserbade eingedampft, wobei sich die Lösung gelb färbte. Das Salz blieb als gummiartige Masse zurück, die beim Erkalten glasig erstarrte.

(Beim Zusammenbringen mit Wasser wird es indes auch krystallinisch und krystallisiert daraus in prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkt 140°.) Beide Salze wurden nun mit überschüssiger Salzsäure zersetzt und mit alkoholfreiem Aether ausgeschüttelt. Die aetherischen Auszüge wurden gesondert aus warmem absolutem Aether umkrystallisiert und lieferten in beiden Fällen die Säure in tafelförmigen Krystallen, die beide bei 166$^1/_2$° unter Zersetzung schmelzen. Aus Wasser umkrystallisiert, worin beide sehr leicht löslich sind, erhielt ich sie in prachtvollen Platten von obigem Schmelzpunkte.

Herr Professor Groth hatte die Güte, Messungen an diesen Krystallen vorzunehmen und mir folgendes darüber mitzuteilen:

Krystallsystem : Monoklin sphen. hem.

$a : b : c = 1{,}0926 : 1 : 0{,}95128$

$\beta = 95^{\circ}\,34'$

Beobachtete Formen: a {100}, m {120}, c {001}, s {102}, r {101} und o {3. 15. 20}

Die Krystalle sind sehr dünntafelig nach a {100}, bis zu 5 mm im Quadrat gross und bestehen aus Zwillingen nach a {100}. Die Flächen der Zonen [010] und [001] sind dementsprechend sehr schmal, gaben aber verhältnismässig gute Reflexe. Gewöhnlich ist hier s {102} am grössten ausgebildet. Das Sphenoïd o wurde nur einige Male beobachtet und gab so schlechte und abweichende Reflexe, dass seine Indices keinen Anspruch auf Richtigkeit machen können.

Die Werte der Messungen stimmen bei den rechten und linken Krystallen gut überein.

d	l
$a : c = 84^{\circ}\,28$	$84^{\circ}\,19$
$a : m = 65^{\circ}\,18$	$65^{\circ}\,20$
$a : s = 61^{\circ}\,52$	$61^{\circ}\,54$

Spaltbarkeit vollkommen nach a {100}
ziemlich vollkommen nach b {010}
deutlich nach c {001}

Ebene der optischen Axen in der Symmetrieebene.

Die spitze Bisectrix für Na tritt unter einem Winkel von 43° gegen die Normale von a {100} im spitzen Winkel β aus.

Der Axenwinkel ist klein. Dispersion stark $\varrho > \nu$. Doppelbrechung stark.

Auf a {100} treten am Rande des Gesichtsfeldes im Kanoskop zwei Axen aus, welche den beiden Zwillingskrystallen angehören. Die Aetzfiguren gleichen verschobenen Stufenpyramiden, deren Ausläufer in ihrer Lage zum Sphenoïd deutlich die rechten und linken Krystalle erkennen lassen. Es ist kein Zweifel, dass die Krystalle krystallographisch den

Weinsäuren nahestehen, aber ihre Zwillingsbildung und geringe Menge erschwerten die Untersuchung, die mit mehr Material fortgesetzt werden soll.

Polarisierung.

Von beiden Säuren stellte ich mir eine 5,25% wässerige Lösung her, deren spezifische Drehung für gelbes Natriumlicht in einem Laurent'schen Halbschattenapparate bestimmt wurde. Das spezifische Gewicht wurde mittels eines feinen Pyknometers ermittelt. Die Versuche wurden für Lösungen von 22° C ausgeführt und zwar in einem 2,20 dm langen Rohre.

I. Säure aus dem schwer löslichen Strychninsalz.

Concentration der Lösung in % p	Länge des Rohres in dm l	Spez. Gewicht der Lösung d	Beobachtete Drehung α
5,25	2,20	1,0120	+ 3° 38′

Daraus berechnet sich die spezifische Drehung

$$[\alpha]_D = \frac{100 \cdot \alpha}{p \cdot l \cdot d} = + 31{,}08°$$

II. Säure aus dem leicht löslichen Strychninsalz.

p	l	d	α
5,25	2,20	1,0120	— 3° 32′

Daraus $[\alpha]_D = \frac{100 \cdot \alpha}{p \cdot l \cdot d} = - 30{,}23°$

Es ist also auf diese Art gelungen, die Anschütz'sche Phenylglycerinsäure in 2 Komponenten, die die Ebene des polarisierten Lichtes gleich stark, aber im entgegengesetzten Sinne, ablenken, zu spalten. Beide in gleichen Mengen in

wässerigen Lösungen vereinigt erwiesen sich selbstverständlich als inaktiv.

Als indessen von beiden gleiche Gewichtsteile in konzentrierter wässeriger Lösung zusammengebracht wurden, erhielt ich nicht, wie dies beim Vermischen der d- und der l-Weinsäure der Fall ist, beim Herauskrystallisieren die racemische Verbindung, sondern beide krystallisieren nebeneinander. Ebensowenig gelang es mir durch Erwärmen bei Wasserbadtemperatur und selbst nicht, als ich beide unter Druck auf 115° erhitzte, in die inaktive Modifikation vom Schmelzpunkt 120° überzuführen. Die Komponenten vereinigen sich demnach viel schwieriger zur racemischen Verbindung, als dies bei der Traubensäure der Fall ist.

Auffallend ist, dass der Schmelzpunkt der racemischen Verbindung weit niedriger liegt, als der der aktiven Säuren.

Dies scheint indes öfters der Fall zu sein. So sehen wir das Gleiche bei Mandelsäure[1]), Galactose[2]), Glucosediphenylhydrazon[3]), Gluconsäurephenylhydrazid[3]).

Von Salzen der beiden aktiven Säuren stellte ich folgende her:

Zinksalz der Rechtsphenylglycerinsäure.

Die heisse wässerige Lösung der Säure wurde mit Zinkcarbonat gesättigt, abfiltriert und im Vacuum verdunsten lassen. Das Salz schied sich in seidenglänzenden Blättern aus.

0,2221 gr des zwischen Filtrierpapier getrockneten Salzes verloren bei 105° 0,0453 gr H_2O.

Gefunden	Berechnet für $(C_9H_9O_4)Zn + 6H_2O$
Wasser = 20,39%	$6H_2O$ = 20,19%

0,1769 gr des wasserfreien Salzes hinterliessen beim Glühen 0,0335 gr ZnO.

---

[1]) Walden u. Bischoff, Stereochemie S. 197.

[2]) Ebenda S. 282.

[3]) Ebenda S. 270. Siehe auch Walden, Ber. 29, 1692.

Gefunden	Berechnet für $(C_9H_9O_4)_2Zn$
ZnO : 18,94%	18,97%

Das Salz besitzt demnach die Zusammensetzung: $(C_9H_9O_4)_2Zn + 6H_2O$.

Zinksalz der l-Phenylglycerinsäure.

Dasselbe wurde ebenso hergestellt und schied sich beim Verdunsten in Krusten an der Gefässwand ab.

0,1500 gr des zwischen Filtrierpapier getrockneten Salzes verloren bei 105° 0,0119 gr Wasser.

Gefunden	Berechnet für $Zn(C_9H_9O_4)_2 + 2H_2O$
H_2O : 7,97%	7,70%

0,1375 gr des wasserfreien Salzes hinterliessen beim Glühen 0,0263 gr ZnO.

Gefunden	Berechnet für $(C_9H_9O_4)_2Zn$
ZnO : 19,12%	18,79%

Das Salz besitzt demnach die Zusammensetzung: $(C_9H_9O_4)_2Zn + 2H_2O$.

Die Calciumsalze der l- und d-Säure krystallisieren aus der heissen Lösung beim Abkühlen in prachtvollen Blättchen, die sich in Wasser wieder schwer lösen. Zum Analysieren stand mir davon zu wenig zur Verfügung, ebenso von dem hergestellten Kupfersalz der d-Säure, das sich in schönen hellblauen Tafeln ausscheidet.

Die Salze der beiden aktiven Säuren haben also grosse Neigung zum Krystallisieren, während von der racemischen Verbindung, wie Anschütz[1]) angibt, nur schwer krystallisierte Salze zu erhalten sind.

Noch will ich bemerken, dass die Ammoniumsalze weit schwächer drehen als die freien Säuren.

---

[1]) loc. cit.

Spaltung durch Pilze.[1])

In einem besonderen Vorversuch sollte zunächst ermittelt werden, welche Pilze überhaupt in der Säure gedeihen. Zu diesem Zwecke wurde 1 gr Säure in das Ammoniumsalz verwandelt und in etwa 150 ccm Wasser gelöst und als Nährsalz etwas saures phosphorsaures Kalium zugesetzt. Die Lösung wurde in 8 weite Reagiercylinder verteilt, mit Wattepfropfen verschlossen, und im Papin'schen Topfe ungefähr $^1/_2$ Stunde lang auf $1^1/_2$ Atmosphären erhitzt. Als nach 3 Tagen alle Lösungen klar geblieben, also steril waren, wurden in die einzelnen Lösungen unter Anwendung aller Vorsichtsmassregeln folgende Pilze eingeimpft:

Penicillium glaucum, Aspergillus niger, Mucor mucedo, Chalara, Oïdium lactis, Monilia candida, Bacterium aceti und Damatium. Die so präparierten Lösungen wurden nun in einem gleichmässig warmen Raume (20—25°) stehen gelassen und nach etwa 3 Wochen zeigte es sich, dass von den angewandten Pilzen Penicillium glaucum besonders üppig gedieh; Oïdium lactis, Monilia candida und Chalara ziemlich gut wuchsen, während die übrigen sich nicht vermehrten. Es wurde daher der Hauptversuch mit Penicillium vorgenommen. $2^1/_2$ gr des Ammonsalzes wurden in einem geräumigen Kolben mit grosser Oberfläche in 800 ccm Wasser gelöst (also 3‰) und etwas saures phosphorsaures Kali zugesetzt, wie oben angegeben sterilisiert und dann der Pilz eingeimpft. Nachdem nach 6wöchentlichem Stehen bei 25° der Pilz nicht mehr merklich wuchs, wurde abfiltriert, die Lösung zum grössten Teil eingedampft, mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Die gewonnene Säure drehte die Ebene des polarisierten Lichtes schwach nach links. Es wird demnach die d-Säure in hervorragendem Masse von Penicillium glaucum, assimiliert, wie dies ja auch bei der Traubensäure der Fall ist.

---

[1]) Herrn Professor Dr. Lintner, in dessen Laboratorium ich diesen Teil der Arbeit ausführen durfte, sage ich auch auf diesem Wege besten Dank.

II.

Phenylglycerinsäure nach Fittig-Ruer.

Es wurden 500 gr durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigter Zimmtsäure der Oxydation mit Kaliumpermanganat unterworfen. Je 5 gr wurden in $^1/_2$ Liter Wasser unter Zusatz der berechneten Menge Soda aufgelöst und zu der auf 0° abgekühlten Lösung 8 gr Permanganat in 2% Lösung, die ebenfalls auf 0° abgekühlt war, langsam zulaufen lassen, Die Lösung der Zimmtsäure wurde durch ein Rührwerk in Bewegung gesetzt.

Es mussten auf diese Art 100 Portionen oxydiert werden und zu jeder war ungefähr $1^1/_4$ Stunde nötig. Die vereinigten oxydierten und von ausgeschiedenem Mangansuperoxyd befreiten Lösungen wurden sodann bis zur Hälfte abgedampft und mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt, weiter eingedampft, bis sich die Salze in grösserer Menge auszuscheiden begannen. Es wurde nun noch mehr Salzsäure zugesetzt, abfiltriert, und das die Phenylglycerinsäure enthaltende Filtrat mit alkoholfreiem Aether ausgeschüttelt, was sehr oft geschehen musste, bis alle Phenylglycerinsäure der wässerigen Lösung entzogen war. Dieselbe wurde nun wie Anschütz'sche mit Chloroform und Benzol behandelt und zeigte dann nach dem Umkrystallisieren aus Aether sowohl, als auch aus Wasser einen Schmelzpunkt von $143^1/_2$° unter schwacher Zersetzung. Die Säure zeigt alle Eigenschaften, wie sie bereits Lipp und auch Ruer angegeben haben. Sie krystallisiert in monoklinen, durchsichtigen Tafeln. Die so erhaltene Säure ist in absolutem Aether beträchtlich schwerer löslich als die Anschütz'sche. 100 Tl. Aether lösen bei 20° 1,35 Teil der Säure.

Analyse:

0,1876 gr Substanz lieferten 0,4059 gr CO_2 und 0,0954 gr H_2O.

Berechnet für $C_9H_{10}O_4$	Gefunden
C = 59,34%	59,01%
H = 5,49%	5,65%

A. Einwirkung von Phenylhydrazin.

Zur Darstellung des Säurehydrazids verfuhr ich ähnlich, wie schon früher bei der Anschütz'schen angegeben. 4 gr Säure wurden im Oelbade auf 130° ½ Stunde lang erhitzt. Die Schmelze wurde mit verdünnter Essigsäure und hierauf mit kohlensaurem Ammonium behandelt. Nach 2maligem Umkrystallisieren aus wässerigem Alkohol zeigte das schwach gelbliche, wohlkrystallisierte Hydrazid (Prismen) einen Schmelzpunkt von 215°.

Analysen:

I. 0,1315 gr Substanz gaben bei 18,5° und 720 mm 12,8 ccm Stickstoff.

II. 0,1575 gr Substanz gaben 0,3787 gr CO_2 und 0,0892 gr H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2O_3$	Gefunden I.	Gefunden II.
C = 66,17%	—	65,58%
H = 5,88%	—	6,29%
N = 10,29%	10,64%	—

In Aether und Petrolaether ist das Hydrazid unlöslich, schwer löslich in Benzol, ziemlich leicht in warmem Chloroform und in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

B. Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure.

Es wurden wieder 5 gr Säure in 8 gr rauchende Bromwasserstoffsäure eingetragen und wiederum eine gelblich gefärbte Lösung erhalten. Nach 3tägigem Stehen im Keller schied sich die gebromte Säure aus, die aus heissem Chloroform umkrystallisiert, bei 164—165° unter Zersetzung schmilzt.

Analysen:

I. 0,2925 gr Substanz gaben 0,4740 gr CO_2 und 0,1030 gr H_2O.
II. 0,2014 gr Substanz lieferten mit Aetzkalk geglüht 0,1526 gr AgBr.

Berechnet für $C_9H_9O_3Br$	Gefunden I.	II.
C = 44,08%	44,17%	—
H = 3,67%	3,89%	—
Br = 32,65%	—	32,27%

Abgesehen vom Schmelzpunkt zeigt die Säure alle Eigenschaften der Phenyl-β-Brommilchsäure aus der Anschütz'schen Phenylglycerinsäure.

C. Einwirkung von Acetanhydrid.

Es wurde genau so verfahren wie bei der Anschütz'schen Säure, doch war hier nach 3tägigem Stehen bei Zimmertemperatur der grösste Teil der Säure noch ungelöst. Bei ca. 40° Temperatur ging sie nach 1 bis 2 Tagen in Lösung. Die schliesslich wieder erhaltene gummiartige Masse mit Wasser versetzt und fleissig umgerührt fing erst nach 14 Tagen zu krystallisieren an und zwar in schönen vierseitigen Tafeln. Aus Wasser umkrystallisiert erhält man die acetylierte Säure in prachtvoll glänzenden Schuppen, die bei 93½° schmelzen. Durch Verseifen mit Kalilauge überzeugte ich mich, dass wieder nur eine Acetylgruppe eingetreten war.

Analyse:

0,1307 gr Substanz gaben 0,2812 gr CO_2 und 0,0667 gr H_2O.

Berechnetfür $C_{11}H_{12}O_5$	Gefunden
C = 58,93%	58,69%
H = 5,36%	6,66%

Die Säure löst sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Wasser und ist in Petroläther unlöslich.

D. Umlagerungsversuche.

1. 2 gr der Säure wurden in Aether gelöst und unter Zusatz von etwas Jod 3 Tage lang am Rückflusskühler erwärmt. Nach dem Verdunsten wurde der noch von Jod gelb gefärbte Rückstand wieder mit Aether aufgenommen und mit Quecksilber geschüttelt, bis die Lösung farblos war, abfiltriert und verdunsten lassen. Es blieb die unveränderte Säure vom Schmelzpunkt $143^1/_2{}^0$ zurück.

2. Die Säure wurde in Wasser gelöst und im Druckrohr etwa 4 Stunden lang auf 105° erhitzt. Beim Verdunstenlassen wurde wieder die unveränderte Säure erhalten.

3. 2 gr Säure wurden im Oelbade auf ihren Schmelzpunkt erhitzt und 3 Stunden auf dieser Temperatur erhalten. Beim Erkalten erstarrte die Schmelze zu einer glasigen Masse. In absolutem Aether gelöst, krystallisierte die unveränderte Säure heraus.

Es gelang auf diese Art nicht, die Fittig'sche Säure in die Anschütz'sche überzuführen. (Siehe auch Schlussbemerkungen dieser Abhandlung.)

E. Verhalten gegen verdünnte Salzsäure.

2 gr Säure wurden in Wasser gelöst und mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und im Wasserbade erhitzt. Die Lösung trübte sich bald und es schieden sich Oeltropfen von Phenylaethylaldehyd ab. Zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit Alkohol aufgenommen gab mit Eisenchlorid die Grünfärbung der Phenylbenztraubensäure, verhält sich also genau so wie die Anschütz'sche Säure. Dass die Fittig'sche Säure zur Lactonbildung nicht befähigt ist, hat Ruer bereits nachgewiesen.

F. Spaltungsversuche.

Es wurden 10 gr der Säure in absolutem Alkohol gelöst und die berechnete Menge Strychnin zur heissen Lösung

gegeben. Selbst nach längerem Stehen fand keine Ausscheidung statt und auch nicht, als die Lösung bis auf einen kleinen Teil abgedampft wurde. Nachdem aller Alkohol verdunstet war, blieb das gesamte Salz als zähe, schmierige Masse zurück.

Eine Spaltung auf diesem Wege ist also nicht möglich.

Als ich hierauf die früher angeführten Pilze unter denselben Bedingungen, wie dort angegeben, auf die Säure bezw. das Ammoniumsalz einwirken liess, zeigte es sich, dass Penicillium, Mucor und Oïdium lactis recht üppig, und Chalara, Aspergillus, Monilia gut gediehen, während nur Bacterium aceti und Damatium ausblieben, dass also mehr Pilze und besser auf der Fittig'schen Säure gedeihen, als auf der Anschütz'schen. (Es erklärt sich dies vielleicht dadurch, dass erstere wahrscheinlich vollständig assimiliert wird, während von letzterer nur die eine Hälfte.)

Es wurden nun, wie früher angegeben, 3 gr Ammoniumsalz in 800 ccm Wasser gelöst und in einem geräumigen Kolben nach Sterilisierung Penicillium eingeimpft. Nach 6wöchentlichem Stehen wurde abfiltriert, mit Salzsäure eingesäuert und mit alkoholfreiem Aether ausgeschüttelt. Die wässerige Lösung der gewonnenen Säure zeigte sich im Polarisationsapparate vollständig inaktiv.

G. Benzoylierung bei 0° nach Schotten-Baumann.

Wie bereits in der Einleitung angegeben, stellte Lipp aus seiner bei 143° schmelzenden Säure einen Dibenzoylester her, der in allen seinen Eigenschaften mit dem übereinstimmt, den Anschütz und Kinnicutt zur Herstellung ihrer Säure verseiften. Es ist mir nun gelungen, die Lipp'sche bezw. Fittig'sche Säure in einen Dibenzoylester überzuführen, der gänzlich verschieden ist von dem Anschütz'schen. Zu diesem Zweck wurde die Säure zunächst in den Aethylester umgewandelt und dieser nach der Methode von Schotten-Baumann benzoyliert. 20 gr der Säure wurden in der 3fachen Menge

absoluten Alkohols gelöst und unter Abkühlen Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Es wurde einige Tage im Keller stehen gelassen und dann bei Wasserbadwärme nochmals Salzsäuregas eingeleitet und abermals mehrere Tage stehen gelassen, sodann der Alkohol durch Abdestillieren möglichst entfernt, mit wenig Wasser gewaschen, mit Aether aufgenommen, getrocknet und der Aether abdestilliert. Die Ausbeute ist die theoretische.

5 gr des Esters wurden in der 4fachen Menge absolutem Aether gelöst und unter Eiskühlung und fleissigem Schütteln tropfenweise die doppelte Menge des berechneten Benzoylchlorids zugegeben. Die Lösung wurde stets alkalisch gehalten, indem von Zeit zu Zeit einige Tropfen Natronlauge (1 : 10) zugegeben wurden. Nach Beendigung der Reaktion wurde die ätherische Lösung getrennt und verdunsten gelassen. Es blieb ein Oel zurück, das nach 5 Tagen fest wurde. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurde der Körper in zu Warzen vereinigten, seidenglänzenden Nadeln, die bei 85° schmelzen, erhalten.

Der Körper ist sehr leicht löslich in Aether, Benzol, Toluol, Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol und in warmem Petroläther, unlöslich in Wasser und fällt aus der alkoholischen Lösung durch Zusatz von Wasser ölig aus.

(Der Dibenzoylester nach Lipp bezw. Anschütz ist viel schwieriger in Alkohol und Toluol löslich und krystallisiert in gut ausgebildeten, derben Krystallen.)

Analysen:

I. 0,1557 gr Substanz gaben 0,4070 gr CO_2 und 0,0800 gr H_2O.
II. 0,1782 gr Substanz gaben 0,4691 gr CO_2.

	Berechnet		Gefunden	
	für $C_{25}H_{22}O_6$ (Dibenzoylester)	für $C_{18}H_{18}O_5$ (Monobenzoylester)	I.	II.
C =	71,77%	68,79%	71,29%	71,77%
H =	5,26%	5,73%	5,58%	—

Es liegt also der Dibenzoylester vor.

Der Ester wurde nun mit alkoholischem Kali verseift und wieder die unveränderte Lipp-Fittig'sche Säure vom Schmelzpunkte $143^1/_2{}^0$ daraus gewonnen.

H. Salze der Fittig'schen Phenylglycerinsäure.

Ruer[1]) stellte bereits das Calcium-, Baryum- und Silbersalz her. Ich untersuchte noch das Zink-, Cadmium- und Kupfersalz.

Zinksalz.

Die heisse wässerige Lösung der Säure wurde mit kohlensaurem Zink, das mit Wasser zu einem Brei angerührt war bis zur Neutralisation versetzt; abfiltriert und über Schwefelsäure verdunsten lassen. Es schied sich das Salz in lebhaft glänzenden, tafelförmigen Krystallen aus.

0,1702 gr des zwischen Filtrierpapier getrockneten Salzes verloren bei 110° 0,0252 gr Wasser.

Gefunden	Berechnet für $(C_9H_9O_4)_2Zn + 4H_2O$
H_2O : 14,80	14,43

0,2172 gr des bei 100° getrockneten Salzes verloren bei 110° noch weitere 0,0086 gr Wasser.

Gefunden	Berechnet für $(C_9H_9O_4)_2Zn + 1H_2O$
H_2O : 3,93%	4,04%

Das Zinksalz enthält also 4 Moleküle Krystallwasser, wovon eines erst bei 110° weggeht. Dies bestätigte auch die Elementaranalyse. 0,1900 gr des bei 100° getrockneten Salzes lieferten bei der Verbrennung im Porzellanschiffchen 0,3300 gr CO_2, 0,0790 gr Wasser und es blieben 0,0350 gr ZnO zurück.

Berechnet für $(C_9H_9O_4)_2 + H_2O$	Gefunden
C = 48,54%	47,44%
H = 4,50%	4,63%
Zn = 14,60%	14,84%

[1]) loc. cit.

Cadmiumsalz.

Dasselbe wurde dem Zinksalz entsprechend hergestellt. Aus der heissen Lösung schieden sich beim Erkalten an der Wandung des Gefässes glänzende Krystallschuppen ab, die unter dem Mikroskope 6seitige Tafeln darstellen.

0,6009 gr des zwischen Filtrierpapier getrockneten Salzes verloren bei 110° 0,0866 gr Wasser.

Gefunden	Berechnet für $(C_9H_9O_4)_2Cd + 4\,H_2O$
H_2O : 13,53%	13,18%

0,3718 gr des bei 110° getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen im Porzellantiegel 0,1010 gr CdO.

Gefunden	Berechnet für $(C_9H_9O_4)_2Cd$
Cd : 23,63%	23,75%

Das Cadmiumsalz hat also die Zusammensetzung: $Cd(C_9H_9O_4)_2 + 4\,H_2O$.

Kupfersalz.

Durch Eintragen von kohlensaurem Kupfer in die heisse wässerige Lösung der Säure erhalten. Die Lösung wurde über Schwefelsäure verdunsten gelassen, wobei sich grünblaue undeutlich krystallisierte Krusten ausschieden.

0,5945 gr lufttrockner Substanz verloren bei 100° 0,0200 gr Wasser (bei 110° geht nichts mehr weg).

Gefunden	Berechnet für $Cu_2(C_9H_9O_4)_2 + OH_2$
H_2O : 3,36%	3,55%

0,3350 gr des bei 100° getrockneten Salzes hinterliessen nach dem Glühen 0,1028 gr CuO.

Gefunden	Berechnet für $(C_9H_9O_4)_2Cu_2$
Cu : 25,25%	25,81%

Es liegt also hier ein Salz der Phenylglycerinsäure vor von der Zusammensetzung: $Cu_2(C_9H_9O_4)_2 + H_2O$.

Uebersicht der wichtigsten gefundenen Resultate.

Phenylglycerinsäure nach

	Anschütz-Kinnicutt.	**Fittig-Ruer, Lipp.**
Säure	$C_9H_{10}O_4$ S. P. = 120°. Krystallisiert aus Aether in seidenglänzenden Nadeln des monoklinen Systems ist spaltbar in eine d- und eine l-Säure. 1 Teil in ca. 15 Teil abs. Aether bei 20° löslich.	$C_9H_{10}O_4$ S.-P. 143½°. Krystallisiert aus Aether in tafelförmigen Krystallen des monoklinen Systems. Ist nicht spaltbar. 1 Teil in ca. 74 Teil absolutem Aether bei 20° löslich.
Einwirkung von Phenylhydrazin.	Hydrazid $C_{15}H_{16}N_2O_3$ Tafeln vom S.-P. 177°.	Hydrazid $C_{15}H_{16}N_2O_3$ Prismen vom S.-P. 215°.
Einwirkung von Bromwasserstoffsäure.	Phenyl-β-brommilchsäure $C_6H_9O_3Br$ S.-P. 156—157°.	Phenyl-β-brommilchsäure $C_6H_9O_3Br$ S.-P. = 164—165°.
Einwirkung von Acetanhydrid.	Monoacetylsäure $C_{11}H_{12}O_5$ Säulenförmige Krystalle vom S.-P. 158°.	Monoacetylsäure $C_{11}H_{12}O_5$ tafelförmige Krystalle vom S. P. 93½°.
Einwirkung von Benzoylchlorid.	Dibenzoylester $C_{25}H_{22}O_6$ Krystallisiert in gut ausgebildeten derben Krystallen. S.-P. 109°. Geht bei der Verseifung mit alkoholischem Kali wieder in die bei 120° schmelzende Säure über.	Dibenzoylester $C_{25}H_{22}O_6$ Durch Einwirkung von Benzoylchlorid in der Hitze entsteht der Dibenzoylester vom S.-P. 109° der mit dem Anschütz'schen identisch ist. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid in der Kälte nach Schotten-Baumann entsteht ein Dibenzoylester vom S.-P. 85½°. Krystallisiert in zu Warzen vereinigten seidenglänzenden Nadeln und gibt beim Verseifen mit alkoholischem Kali die bei 143½° schmelzende Säure wieder.

Durch vorstehende Untersuchung ist nachgewiesen, dass die Phenylglycerinsäuren von Anschütz-Kinnicutt einerseits, von Lipp und von Fittig andrerseits nicht identisch, sondern isomer sind und zwar in dem Sinne wie die Weinsäure und die Traubensäure oder das Hydrobenzoïn und das Isohydrobenzoïn. Die Lipp-Fittig'sche Säure entspricht als die nicht spaltbare der Mesoweinsäure und dem Hydrobenzoïn, die Anschütz'sche als die spaltbare der Traubensäure (Paraweinsäure) und dem Isohydrobenzoïn. Die erstere wäre demnach als i-Phenylglycerinsäure (inaktive Phenylglycerinsäure), die letztere als r-Phenylglycerinsäure (racemische Phenylglycerinsäure) zu bezeichnen und deren Komponenten als d-Phenylglycerinsäure (Rechtsphenylglycerinsäure) und l-Phenylglycerinsäure (Linksphenylglycerinsäure), sodass wir also im Ganzen 4 Phenylglycerinsäuren haben. Bei der Herstellung der Phenylglycerinsäure nach Lipp entstehen die beiden Säuren nebeneinander und Lipp gelang es nur durch häufiges Umkrystallisieren aus absolutem Aether, die Phenylglycerinsäure vom Schmelzpunkt 143° zu erhalten, da dieselbe ja schwieriger in Aether löslich ist als die Anschütz'sche Säure. Leschhorn hatte demnach bei seiner Untersuchung ein Gemisch beider unter Händen, was auch aus seinen eigenen Angaben hervorgeht.[1]) Daraus erklärt sich auch, dass seine Phenyl-β-brommilchsäure bei 160° schmilzt, während die beiden von mir hergestellten bei 156° bew. 164° schmelzen.

Soll die Analogie der beiden Phenylglycerinsäuren mit der Mesoweinsäure bezw. Traubensäure eine durchgreifende sein, so müssen beide, wie diese, ineinander überführbar sein.

Diese Verwandlung der beiden Phenylglycerinsäuren gelingt auch in der That, nur vollzieht sie sich nicht so einfach, wie man es bei den Weinsäuren gewohnt ist. Während nämlich Mesoweinsäure in Traubensäure und Traubensäure in Mesoweinsäure durch blosses Erhitzen mit Wasser übergehen, muss man zur Verwandlung der beiden Phenyl-

[1]) loc. cit. S. 12.

*

glycerinsäuren ineinander sich energischerer Mittel bedienen. Wie gezeigt geht der Lipp-Fittig'sche Phenylglycerinsäureaethylester durch Benzoylchlorid bei höherer Temperatur in den Dibenzoylester der Anschütz'schen Säure über. Durch Verseifung dieses Esters mit alkoholischem Kali erhält man glatt die Anschütz'sche Säure.

Umgekehrt lässt sich die Anschütz'sche Säure wieder in die Lipp-Fittig'sche verwandeln, wenn man sich zur Verseifung des Dibenzoylphenylglycerinsäureaethylesters anstatt des alkoholischen Kalis wässeriger Natronlauge bedient. Es entsteht dann aus dem Anschütz'schen Ester zum grössten Teil Phenylglycerinsäure vom Schmelzpunkte $143^1/_2{}^0$ und nur zum kleineren Teile solche vom Schmelzpunkte 120^0. Diese so verschiedene Wirkungsweise des wässerigen Natrons und des alkoholischen Kalis bei der Verseifung des Esters ist immerhin höchst auffällig und bemerkenswert. Jedenfalls werden beide Agentien auf die zwei Benzoylgruppen nicht gleichartig einwirken, sondern indem das wässerige Natron teilweise wenigstens zunächst eine andere Benzoylgruppe abspaltet als das alkoholische, entsteht eine monobenzoylierte Säure), welche sich leicht dreht (umlagert) und bei der weiteren Abspaltung der letzten Benzoylgruppe die Phenylglycerinsäure vom Schmelzpunkt 143^0 liefert, denn die beiden Phenylglycerinsäuren für sich werden durch wässerige oder alkoholische Alkalien nicht ineinander übergeführt.

Wie man sieht, ist der Uebergang der beiden Phenylglycerinsäuren in einander an ähnliche Bedingungen geknüpft, wie die Ueberführung des Hydrobenzoïns in das Isohydrobenzoïn. Die Umlagerung vollzieht sich hier wie dort erst durch Einführung von Benzoylgruppen bei erhöhter Temperatur.

Durch dieses Ergebnis hat sich die anfangs angedeutete Vermutung aufs glänzendste bestätigt, dass die 3 struktuell einander so ähnlichen Verbindungen: Weinsäure, Phenylglycerinsäure und Hydrobenzoïn eine Analogie in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten aufweisen, wie sie weitgehender kaum gedacht werden kann.

COOH | CHOH | CHOH | COOH	(i) Mesoweinsäure (r) Traubensäure	Tafeln Prismen	entsteht durch Oxydation von Maleïnsäure mit $KMnO_4$ in der Kälte	entstehen nebeneinander aus Dibrombernsteinsäure durch Behandeln mit Silberoxyd.
C_6H_5 | CHOH | CHOH | COOH	i-Phenylglycerinsäure r-Phenylglycerinsäure	Tafeln Sp. $143^1/_2{}^0$ Prismen Sp. 120^0	entsteht durch Oxydation von Zimmtsäure durch $KMnO_4$ in der Kälte	entstehen nebeneinander aus Dibromzimmtsäureester durch Behandeln mit Silberbenzoat und Verseifen mit wässeriger Natronlauge.
C_6H_5 | CHOH | CHOH | C_6H_5	(i) Hydrobenzoïn (r) Isohydrobenzoïn	Tafeln Sp. 138^0 Prismen Sp. 119^0		entstehen nebeneinander aus Dibromstilben durch Behandlung mit Silberacetat und Verseifung mit alkoholischem Ammoniak.